PARTICULES ÉMISES PAR DES MOTEURS DIESEL

Substances mesurables

- Cette méthode s'applique à la **fraction alvéolaire** de la pollution particulaire et permet la détermination du carbone, choisi comme traceur, contenu dans les particules diesel.
- Ce carbone est présent sous deux formes : le carbone "élémentaire" (ou carbone "suie") constitutif du noyau des particules et le carbone "organique" constitué par l'ensemble des molécules organiques adsorbées sur le carbone "élémentaire".
- Il n'existe pas de valeur limite d'exposition en France. En revanche, deux valeurs (**TRK** : Technische Richtkonzentrationen = concentrations techniques de référence), exprimées en carbone "élémentaire", peuvent servir de guide :
  - mines souterraines et travaux souterrains (excepté mines de charbon) = **0,3 mg/m^3**,
  - travaux à l'air libre = **0,1 mg/m^3**

Principe

- Les particules d'émission diesel très fines sont retenues sur un filtre en fibre de quartz ayant subi un traitement préalable pour éliminer toute matière carbonée. La méthode d'analyse repose sur la combustion du carbone, suivie de la mesure du dioxyde de carbone formé par coulométrie.
- La méthode d'analyse décrite ci-après permet le dosage du carbone sous ses deux formes : carbone "élémentaire" et carbone "organique", à l'aide de deux programmes de thermodésorption différents.

PRÉLÈVEMENT

Échantillonneur (matériel pour fraction alvéolaire)

- Cyclone 10 mm relié à une cassette porte-filtre, Ø 37 mm, contenant un filtre en fibre de quartz (garanti sans liant organique) ayant subi un prétraitement.

  ou

- Tête CATHIA pour réaliser des prélèvements d'ambiance à poste fixe.

Conditions usuelles d'utilisation

Débit :

1,7 L/min pour cyclone + cassette,

10 L/min pour la tête CATHIA.

En général 4 à 8 heures pour les systèmes porte-filtre + cyclone et 2 heures pour les prélèvements avec une tête CATHIA.

ANALYSE

Méthode

Coulométrie avec appareil type COULOMAT 702 (STRÖHLEIN-JUWE).

Remarque
La limite de quantification se situe aux environs de 5 µg de carbone élémentaire ou organique.

Désorption

Les échantillons subissent deux programmes de thermodésorption et combustion.

Étalonnage

Externe avec des étalons réalisés à partir d'une solution d'acide oxalique.

INTERFÉRENCES

- Les interférences analytiques rencontrées en présence de gaz acides du type SO_2 sont maîtrisées par passage du flux gazeux issu de la combustion dans un four (à 400°C) rempli de laine d'argent.
- La présence de carbonates minéraux dans l'aérosol prélevé pouvant entraîner une surestimation de l'exposition, un pré-traitement supplémentaire des filtres échantillonnés peut être nécessaire.

MATÉRIEL DE PRÉLÈVEMENT

- Pompe de prélèvement capable d'assurer un débit régulé de 1,7 L/min ou de 10 L/min (± 5 %).
- Système de prélèvement :
  - cyclone 10 mm relié à une cassette porte-filtre, Ø 37 mm, contenant un filtre en fibre de quartz (garanti sans liant organique) avant utilisation,
  - ou tête de prélèvement type CATHIA pour réaliser des prélèvements à poste fixe.
- Tuyau de connexion pompe-échantillonneur.
- Débitmètre.

MATÉRIEL ANALYTIQUE

- Verrerie courante de laboratoire.
- Sorbonne.
- Gants et lunette de protection.
- Microseringues de 10 à 50 µL.
- Flacons à fermeture étanche.
- Pipettes de 1 à 10 mL.
- Four à moufle.
- Coulomètre comprenant :
  - un four rempli de laine d'argent,
  - un four de combustion,
  - un four rempli d'oxyde de cuivre,
  - une cellule coulométrique.

RÉACTIFS ET GAZ (qualité analytique)

- Eau déionisée.
- Acide oxalique dihydraté ($C_2H_2O_4$, $2H_2O$).
- Acide chlorhydrique (32%).
- Solution de perchlorate de baryum (vendue avec l'appareil par le fabricant) appelé solution C ou solution d'absorption.
- Azote pur (type N48).
- Oxygène pur (type N50).

PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONNEURS

- Les filtres en fibre de quartz choisis pour cette méthode sont des filtres garantis sans liant organique. Toutefois pour obtenir des valeurs aussi faibles que possible pour les témoins, les filtres subissent un traitement thermique préalable permettant l'élimination du maximum de matières carbonées résiduelles. Pour cela, ils sont calcinés à 600°C pendant 12 heures dans un four à moufle.
- Les filtres sont ensuite placés dans le système porte-filtre.

ANALYSE

Note
Si la présence de carbonates minéraux est suspectée (activités telles que les chantiers de travaux publics), il est nécessaire de réaliser un pré-traitement des filtres consistant en une attaque acide par une solution diluée d'acide chlorhydrique à 3% (environ 50 µL/cm² de filtre), puis séchage à l'étuve à 70°C.

ÉTALONNAGE

Phases de combustion

- Préparer une solution d'acide oxalique (environ 8 g/L) dans de l'eau déionisée.
- Placer des volumes connus de cette solution dans le four de combustion.
- Effectuer la combustion du volume de solution à 1000°C pendant 5 minutes sous flux d'oxygène pur. La phase gazeuse passe ensuite dans le four postoxydation (CuO, 800°C) et les gaz de combustion résultants passent dans un troisième four rempli de laine d'argent, à 400°C, pour éliminer les gaz acides.

Mesure du dioxyde de carbone

- La quantité de CO_2 formé est mesurée dans la cellule d'analyse du coulomètre contenant une solution de perchlorate de baryum. L'adsorption du dioxyde de carbone dans cette solution provoque la précipitation du carbonate de baryum et la modification du pH de la solution. Par électrolyse de la solution, il y a retour au pH initial. La mesure de la quantité d'électricité permet d'atteindre la quantité de CO_2 adsorbée.
- Établir une courbe d'étalonnage : courant mesuré en fonction de la quantité de carbone (en mg) dans la solution ayant subi la combustion.

ANALYSE DES ÉCHANTILLONS

Phases de désorption/combustion

La détermination des carbones "organiques" et "élémentaires" est réalisée (successivement) selon deux programmes de thermo-désorption et combustion.

- Le carbone "organique" est désorbé à 500°C pendant 8 minutes sous flux d'azote pur dans le four de combustion. La phase gazeuse passe ensuite dans le four postoxydation (CuO, 800°C) et les gaz de combustion résultants passent dans un troisième four rempli de laine d'argent, à 400°C pour éliminer les gaz acides.
- Le carbone "élémentaire" est obtenu par combustion du filtre à 1000°C pendant 5 minutes sous flux d'oxygène pur dans le four de combustion. La phase gazeuse passe ensuite dans le four postoxydation (CuO, 800°C) et les gaz de combustion résultants passent dans un troisième four rempli de laine d'argent, à 400°C pour éliminer les gaz acides.

Mesure du dioxyde de carbone

(cf. § Étalonnage)

Les résultats sont exprimés en carbone "organique" et carbone "élémentaire".

Remarque
Traiter les témoins de la même façon.

EXPRESSION DES RÉSULTATS

La concentration des échantillons est déterminée à partir de la courbe d'étalonnage.
La concentration de carbone dans l'atmosphère est donnée par :

$$C\,(mg/m^3) = m \times \frac{1000}{V}$$

avec : m (mg) : quantité de carbone élémentaire ou organique dans l'échantillon
V (L) : volume d'air prélevé

BIBLIOGRAPHIE

[1] M. GUILLEMIN, H. CACHIER, C. CHINI, D. DABILL, et al. - International round robin tests on the measurement of carbon in diesel exhaust particulates. International Archives of Occupational and Environmental Health, 1997, 70, pp. 161-172.

[2] Norme NF EN 14530 (X 43-289) *Juin 2004.* Dosage des matières particulaires émises par les moteurs diesel Exigences générales.

HISTORIQUE

Version	Date	Modification(s) faisant l'objet de la nouvelle version	Paragraphes concernés
038	Jusqu'au 16/11/2006	Création et mises à jour	
038/V01.01	17/11/2006	Méthode d'analyse = coulométrie uniquement. Attaque acide des filtres par une solution d'acide chlorhydrique à 3 % (et non 3 ‰) Création de l'historique	Principe Analyse (Note)
038/V01.01	17/10//07	Référence aux TRK allemandes	Substances mesurables